


 Paola Costanzo^a, Manuela Oliverio^b, Monica Nardi^b, Antonio Procopio^b
^aDipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche, Università della Calabria

^bDipartimento di Scienze della Salute, Università degli Studi "Magna Graecia" di Catanzaro
 pcostanzo@unicz.it

ENERGIA E BIOMASSE: BINOMIO DI SOSTENIBILITÀ

La bioraffinazione, ovvero la trasformazione sostenibile di biomasse in energia e in composti chimici e farmaceutici, ha raggiunto un notevole sviluppo grazie all'utilizzo di metodi alternativi di riscaldamento e attivazione. Lo sviluppo e l'implementazione di tecnologie e processi sostenibili consente oggi di ottenere diverse piattaforme chimiche dalle biomasse in maniera più efficiente e trasformare queste ultime in prodotti ad alto valore aggiunto.

"Human beings are at the centre of concerns for sustainable developments, they are entitled to a healthy and productive life in harmony with Nature" [1].

È in questo contesto che trent'anni fa prese forma il concetto di Green Chemistry. I Dodici Principi della Green Chemistry, enunciati da Anastas e Werner nel 1998 [2] rappresentano una guida eccellente per valutare l'impatto ambientale di ogni processo chimico. In particolare, l'enfasi sulle materie prime rinnovabili e il risparmio energetico, sono concetti chiave per la sostenibilità dei processi, specialmente per lo sviluppo della bioraffineria [3]. Oggi, quasi tutti i tipi di biomassa possono essere convertiti in diversi tipi di carburante (energia) e com-

posti chimici attraverso l'applicazione congiunta di diverse tecnologie [4], come ad esempio, l'utilizzo di sorgenti energetiche più efficienti e poco pericolose, come le microonde (MW) e gli ultrasuoni (US). Un esempio è il furfurale, utilizzato per produrre furano o THF, e come precursore di importanti scaffolds chimici per l'industria farmaceutica [5]. In particolare, la trasformazione del furfurale, per la produzione di farmaci chirali ad azione antitumorale, è stata esplorata in questi anni testando diversi catalizzatori e solventi green [6]. L'idea che l'acqua, grazie all'eccitamento dovuto all'irraggiamento delle MW, potesse agire da catalizzatore acido debole [7] per questa elettrociclizzazione è stata confermata dai risultati: in soli 5 minuti dopo

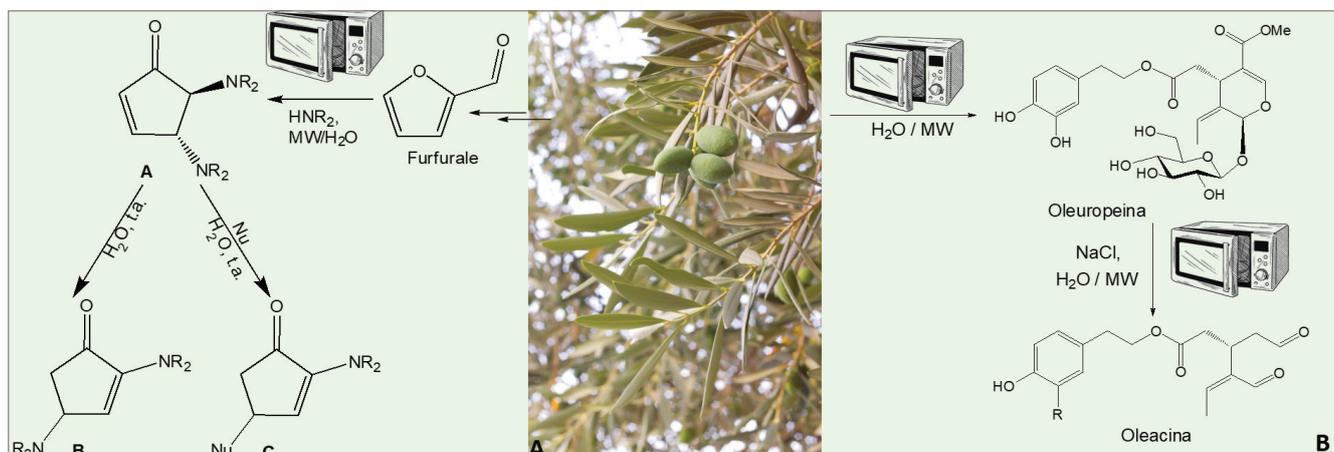


Fig. 1 - A. Trasformazione alle microonde del furfurale derivato dalle biomasse in *trans*-4,5-diamminociclopent-2-enoni *N,N*-disostituiti (A) e successiva conversione in derivati 2,4-diamminociclopentenoni (B) e 2-ammino-4-tio-ciclopentenonici (C). **B.** Estrazione sostenibile di oleuropeina dalle foglie di ulivo e successiva trasformazione in oleacina alle microonde

Paola Costanzo è risultata vincitrice del Premio alla Ricerca Chimica Organica nei suoi Aspetti Metodologici Junior 2020, conferito dalla Divisione di Chimica Organica della SCI.



riscaldamento alle MW a 60 °C e con un piccolo eccesso di morfolina, si forma il prodotto cinetico (A) 4,5-diamminociclopentenone, esclusivamente nella configurazione *trans* [8]. Inoltre, prolungando l'agitazione per altre 4 ore a temperatura ambiente, si ha la conversione nel prodotto (B), 2,4-diamminociclopentenone. È stato ipotizzato che l'attacco della morfolina, in leggero eccesso, dia luogo ad un processo di addizione/eliminazione che porta al prodotto termodinamicamente più stabile B. A conferma di ciò, dopo la formazione del composto A alle MW sono stati aggiunti diversi nucleofili tiolici per ottenere derivati 2-ammino-4-tio-ciclopentenonici C. Quindi con un metodo: semplice, economico ed ecosostenibile possiamo ottenere tre diversi building block, con altissima regio- e stereo-selettività (Fig. 1).

Recentemente è stato sviluppato un altro protocollo in acqua alle MW per produrre oleacina con buona resa, partendo dall'oleuropeina il componente bioattivo maggiormente presente nell'albero di ulivo [9]. L'oleuropeina stessa, è ottenuta per estrazione acquosa al MW delle foglie [10], materiale di scarto e principale rifiuto della produzione di olio. Quindi, sfruttando la decarbossilazione di Krapcho in condizioni acquose al MW, si è riusciti a migliorare non solo i tempi e il profilo di reazione, ma anche la resa del prodotto e il processo di purificazione.

Il maggiore sottoprodotto di reazione è l'aglicone dell'oleuropeina, il primo intermedio attivo derivante dall'idrolisi del legame glicosidico. L'estratto etanolic, in seguito a decantazione per eliminare il cloruro di sodio utilizzato come catalizzatore, è stato direttamente aggiunto ad un olio di semi di girasole, naturalmente privo di antiossidanti biofenolici. Il test per la misurazione dell'attività antiossidante ORAC ha mostrato che tale olio risulta avere capacità antiossidante simile a quella del composto puro, dimostrando, quindi, come sia possibile trasformare un olio edibile in cibo funzionale (Fig. 1).

Il glicerolo carbonato (GC) è un biosolvente green ed è uno dei più importanti composti derivati dal glicerolo (GLY), il principale sottoprodotto della produzione industriale di biofuels. La glicerolisi dell'urea, rappresenta uno dei metodi alternativi più attrattivi per la produzione di GC a partire dal GLY, poiché anche l'urea è un reagente *biobased* contenente CO₂ in forma attivata [11]. Purtroppo questa reazione porta alla formazione di ammoniaca come molecola di scarto. Recentemente, è stato presentato il primo esempio di utilizzo di questa ammoniaca attraverso la reazione multi-component di Hantzsch, per la formazione di un'altra molecola organica di valore, una 1,4-diidropiridina (1,4-DHP), tramite due reattori Q-Tube™ in linea [12]. Il Q-tube™ è un reattore a pressione relativamente nuovo, semplice, sicuro e molto economico che ha dato ottimi risultati, spesso paragonabili o superiori al MW [13]. Dapprima è stata ottimizzata la reazione di glicerolisi dell'urea utilizzando La₂O₃ come catalizzatore eterogeneo riutilizzabile. La reazione di Hantzsch è stata invece realizzata in assenza di catalizzatore e di solventi organici, in acqua in maniera ecocompatibile (Fig. 2). Sebbene le rese per l'intero processo non siano state eccellenti, tutte le trasformazioni rispondono a diversi principi della green chemistry e un rifiuto potenzialmente pericoloso è stato coinvolto nella formazione di prodotti ad alto valore aggiunto.

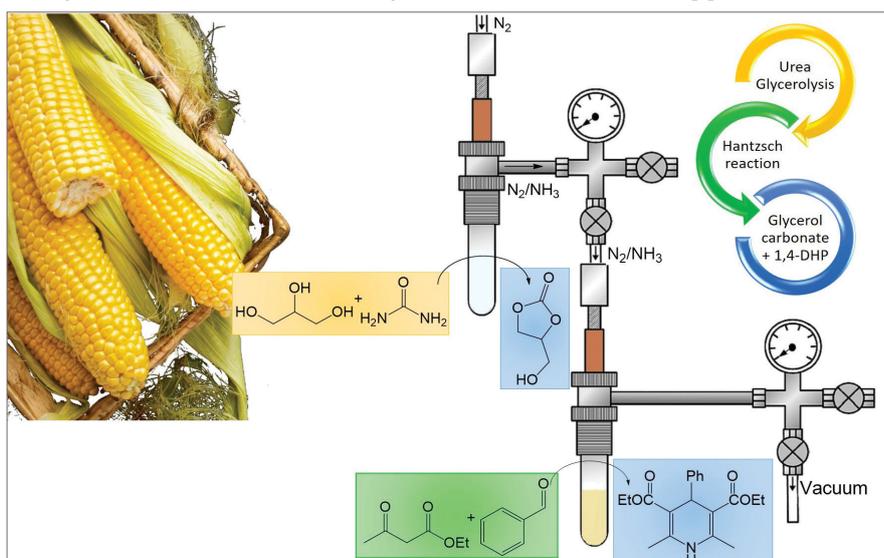


Fig. 2 - Sintesi del glicerolo carbonato assistita dalla pressione attraverso la glicerolisi dell'urea come fonte di ammoniaca per la sintesi multicomponente di Hantzsch in cascata

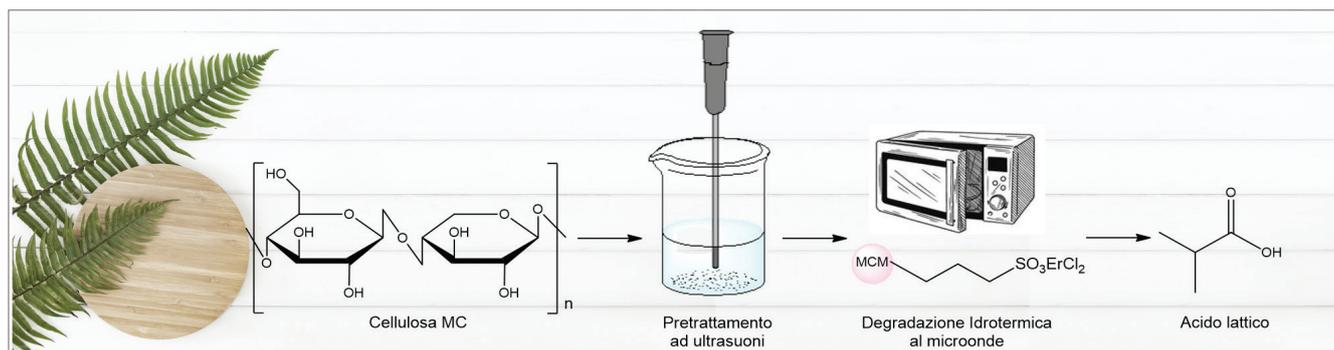


Fig. 3 - Decrystallizzazione della cellulosa microcristallina (MC) assistita dagli ultrasuoni e successiva conversione chemo-catalitica in acido lattico assistita alle microonde

Anche la cellulosa, il principale componente della biomassa lignocellulosica, rappresenta un importante punto di partenza per la produzione di diverse piattaforme chimiche biobased. La sua conversione chemo-catalitica diretta in acido lattico (LA) rappresenta una promettente alternativa alla via fermentativa.

Recentemente, attraverso l'uso combinato degli US e delle MW, è stato possibile ottenere, grazie ad un catalizzatore eterogeneo a base di erbio(III), la degradazione idrotermica della cellulosa in condizioni sub-critiche, con ottime rese, alta selettività e in tempi brevi (Fig. 3). È stata valutata l'importanza del pretrattamento agli US nel ridurre la cristallinità della cellulosa, portando a rese più alte in LA [14]. Tale processo, studiato anche nella sua scalabilità, rappresenta un ulteriore esempio di come sia possibile implementare le diverse tecnologie pulite per la realizzazione di composti di elevato interesse per l'industria chimica e farmaceutica, rispondendo così a diversi principi della green chemistry.

BIBLIOGRAFIA

- [1] United Nations: Rio declaration on environment and development. Rio de Janeiro, Brazil: United Nations; 1992, https://www.un.org/en/development/desa/population/migration/generalassembly/docs/globalcompact/A_CONF.151_26_Vol.I_Declaration.pdf
- [2] P.T. Anastas, J.C. Warner, Green chemistry: theory and practice, Oxford University Press, 1998, 135.
- [3] A.R.C. Morais, R. Bogel-Lukasik, *Sustainable Chemical Processes*, 2013, **1**, 18.
- [4] Š. Schlosser, M. Blahušiak, *Elektroenergetika*, 2011, **4**(2), 8.
- [5] a) T.W. Hong, D.R. Jimenez *et al.*, *J. Nat. Prod.*, 1998, **61**, 158; b) M.A. Wijdeven, J. Willemsen *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 2831.
- [6] a) A. Procopio, P. Costanzo *et al.*, *ACS Sustainable Chem.*, 2013, **1**(5), 541; b) M.L. Di Gioia, M. Nardi *et al.*, *Molecules*, 2018, **23**(8), 1891.
- [7] International Association for the Properties of Water and Steam, Revised Release on the Ionization Constant of H₂O (2019), <http://www.iapws.org/>
- [8] M. Nardi, P. Costanzo *et al.*, *Green Chem.* 2017, **19**, 5403.
- [9] P. Costanzo, S. Bonacci *et al.*, *Food Chem.* 2018, **245**, 410.
- [10] A. Procopio, S. Alcaro *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2009, **57**, 11161.
- [11] M.O. Sonnati, S. Amigoni *et al.*, *Green Chem.*, 2013, **15**, 283
- [12] P. Costanzo, C. Calandrucchio *et al.*, *J. Clean. Prod.*, 2018, **202**, 504.
- [13] a) P. Costanzo, L. Cariati *et al.*, *ACS Med. Chem. Lett.*, 2016, **7**(5), 470; b) M. Oliverio, P. Costanzo *et al.*, *ACS Sustainable Chem.*, 2014, **2**(5), 1228.
- [14] S. Tallarico, P. Costanzo *et al.*, *Sci. Rep.*, 2019, **9**(1), 18858.

Energy and Biomasses: Sustainability Combination

Biorefining, *i.e.* the sustainable processing of biomass into energy and chemical or pharmaceutical compound, has achieved high development thanks to the use of alternative heating and activation methods. Now, the development and implementation of sustainable technologies and processes make it possible to obtain from biomass different chemical platforms and to transform them into high-added value products.